

京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

2020年 4月 17日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 大学院工学研究科 合成・生物化学専攻

職 名 教授

氏 名 松田 建児

助 成 の 種 類	2019年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	金属錯体が固液界面で形成する配列のWallach則とキラルモドメインの作成			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容				
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 飯塚知也・松田建児 「固-液界面におけるテトラフェニルポルフィリンテンプレート上の二次元相分離を利用した二分子同時観測による単一分子コンダクタンス評価」日本化学会第100春季年会 2020年3月22日～25日			
成 果 の 概 要	添付書類参照			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		プロジェクター交換ランプ	20,790	円
		薬品(使用見込)	400,000	円
電子部品(使用見込)		300,000	円	
	ガラス器具(使用見込)	279,210	円	
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)			

【研究内容】

分子エレクトロニクス分野における分子コンダクタンスの評価法として、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた定電流モードでの分子の測定高さを用いる手法は有用である。我々は、長さの異なるアルキル鎖を有する 2 種類のロジウムテトラフェニルポルフィリン (TPP)-Rh を評価対象の 2 種類の分子のテンプレートとして使い、二次元相分離を用いてそれぞれのドメインに対し STM の測定高さを得る評価法を提案している (図 1)。本研究では、高さの異なるビチオフェン誘導体 **1** とビフェニル誘導体 **2** についてこの手法を適用し、コンダクタンスに関する知見を得ることを目的とし研究を行った。

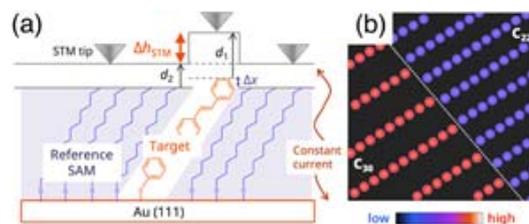


図 1 (a) STM の測定高さを用いた分子コンダクタンス評価. (b) ポルフィリンテンプレートの二次元相分離の模式図.

【研究成果】

ロジウムへの配位部としてピリジル基を有するビチオフェン誘導体 **1** とビフェニル誘導体 **2** を合成した。分子 **1** および **2** をそれぞれ TPP 錯体 **C₂₂-Rh** と **C₃₀-Rh** に配位させ、錯体 **C₂₂-Rh-1**、**C₃₀-Rh-2** を得た。次に各 TPP 錯体のオクタン酸溶液を種々の濃度で HOPG 基板に滴下し固液界面で STM 観察を行った。その結果、**C₂₂-Rh-1** および **C₃₀-Rh-2** の濃度がそれぞれ 3.1 μM、0.14 μM の条件において二つの TPP に由来する周期配列が共存し相分離した STM 像を得ることができた (図 2)。得られた STM 像中の輝点における高さを TPP 錯体の測定高さとし、ヒストグラムから両分子の測定高さの差 Δh_{STM} を求めた。また、分子 **1** には *s-trans* と *s-cis* のコンフォメーションが存在するためその熱力学的分布を考慮して分子長の差 Δx を求めた。 Δh_{STM} と Δx から算出される分子 **1** のコンダクタンス G_1 と分子 **2** のコンダクタンス G_2 の比は $G_1/G_2 = 1.1 \pm 0.7$ となった。この値はメカニカルブレイクジャンクション法によって報告されている値と一致することから、本研究により、この手法の一般性を示すことができた。

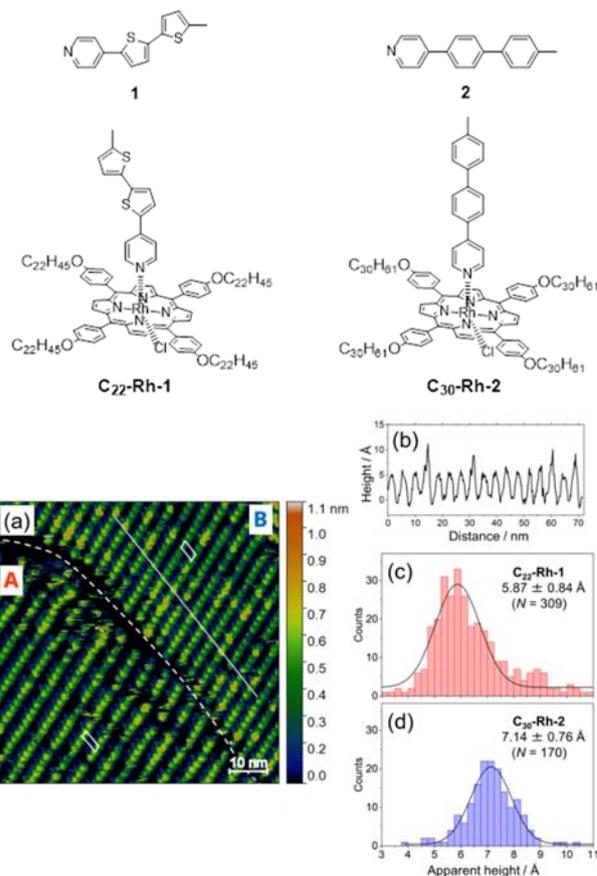


図 2 (a) **C₂₂-Rh-1** (3.1×10^{-6} M) と **C₃₀Rh-2** (1.4×10^{-7} M) のオクタン酸溶液の HOPG 基板での定電流モード STM 像 ($75 \times 75 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 20 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -1.2 \text{ V}$). 平行四辺形はユニットセルを、白破線は相境界を示す. (b) 白線の断面曲線. (c) ドメイン A と (d) ドメイン B の測定高さのヒストグラム.

【今後の見通し】

本研究により、二次元相分離を用いた本手法の一般性が確立したので、今後は様々な分子に対して本手法を適用し、分子コンダクタンスに関する知見を得ることを目標にする。多数の分子を測定することによって得られる統計値にも着目して新しい知見を得ることを目標にする。